

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C23F 11/16, 11/14, B05D 3/10</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/32688</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Juli 1999 (01.07.99)</p>
		<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/08209</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Dezember 1998 (15.12.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 57 302.9 22. Dezember 1997 (22.12.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten außer US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-8033 München (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(73) Erfinder/Anmelder (nur für US): ATZESDORFER, Alexandru [DE/DE]; Humboldtstrasse 8, D-79576 Weil am Rhein (DE); MÜLLER, Rainer [DE/DE]; Prachatitzer Strasse 13, D-86529 Schrattenhausen (DE); HECKMANN, Klaus [DE/DE]; Zum Aichhof, D-93186 Pettendorf (DE); BAUER, Friederike [DE/DE]; Lessingstrasse 14 B, D-93049 Regensburg (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE).</p>
<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>		
<p>(54) Titel: METAL SURFACE COATING, ESPECIALLY FOR MICRO ELECTRONICS</p> <p>(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNG VON METALLOBERFLÄCHEN INSbesondere FÜR DIE MIKROELEKTRONIK</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Coating materials are divided into at least one head group and one spacer group. One head group reacts particularly well with polymer molecules. Other head groups form a durable bond with a metal surface. The material deposited in a material coating on the metal surface of a body or particle has hydrophobic properties when a spacer group of an appropriate length is formed. Sulphur compounds, amino compounds, hydroxyl compounds or carbonyl compounds are suitable agents for improving adhesion.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Beschichtungsstoffe werden in wenigstens eine Kopfgruppe und eine Spacergruppe gegliedert. Eine Kopfgruppe reagiert besonders gut mit Polymermolekülen. Andere Kopfgruppen gehen mit einer Metallocberfläche eine haltbare Bindung ein. Durch gezielte Ausbildung der Länge der Spacergruppe wird gewährleistet, daß der in einer Stoffschicht auf einer metallischen Oberfläche eines Körpers oder Partikels abgelagerte Stoff hydrophobe Eigenschaften aufweist. Geeignete Haftverbesserungsmittel können Schwefelverbindungen, Aminoverbindungen, Hydroxyl- oder Carbonylverbindungen sein.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SJ	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Oesterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Switzerland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GB	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BC	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolai	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CP	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	Saint Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Eesti						

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

1

Beschreibung

Beschichtung von Metalloberflächen insbesondere für die Mikroelektronik

Die Erfindung betrifft die Problematik der Haftungsverbesserung zwischen Metalloberflächen und darauf abgelagerten Polymeren wie beispielsweise Duroplasten. Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung ist das Problem der Oxidation der Oberfläche von metallischen Körpern oder Partikeln betroffen.

Gerade bei der Herstellung von mit Gehäusen umhüllten Mikrochips ergibt sich aus einer mangelnden Haftung zwischen Metalloberflächen und Polymeren häufig das Problem der vorzeitigen Beschädigung des Mikrochips. Grund hierfür ist zum einen der Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des zur Umfüllung verwendeten Polymers und des umhüllten Metalls. Bei thermischer Belastung entstehen an der Grenzfläche zwischen Polymer und Metall oft Mikrorisse, die bei weiterer Beanspruchung beispielsweise durch Feuchtigkeit zu Ausfällen führen können.

Bei einem Ausfall, der auf einen Effekt zurückzuführen ist, der "Popcorn"-Effekt genannt wird, ist Wasser durch das Gehäuse bis zum Metall-Leadframe des Chips diffundiert, wo es sich an einer Grenzfläche ansammelt. Bei einer Erwärmung des integrierten Bausteins beispielsweise bei einem Lötvorgang dehnt sich das an der Grenzschicht vorhandene Wasser aus, was bis zur Sprengung des Gehäuses führen kann.

Weiterhin ist problematisch, daß nicht alle in der Chipherstellung verwendeten Metalle mit den verfügbaren Polymeren umhüllt werden können. Bei einigen Stoffzusammenstellungen ergeben sich sogar grundsätzliche Haftungsprobleme.

Im Stand der Technik ist es zur Verbesserung der Haftung zwischen Polymeren und Metallen bekannt, einen Haftvermittler

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

2

bzw. ein Primersystem zu verwenden. Diese Primer werden der zur Herstellung des Gehäuses verwendeten Preßmasse beige mischt. Trotz einer geringfügig verbesserten Haftung tritt bei diesen Gehäusen tritt der "Popcorn"-Effekt auf.

Nach X.H. Gu et.al. in "Applied Surface Science" 115, 66 (1997) wird 3-Aminopropyltriethoxysilan als Haftvermittler für Kupfer und Epoxidharz eingesetzt. Bei der Verwendung dieses Stoffs wird die Trockenhaftung des Epoxidharzes auf Kupfer erhöht. Unter Stressbedingungen insbesondere nach Feuchteauslagerung und unter dem Einfluß von hohen Temperaturen ergeben sich dennoch Haftungsprobleme.

Schließlich ist es bekannt, daß metallische Körper oder Partikel häufig einer Korrosion ausgesetzt sind, die deren Verarbeitung beispielsweise in einer metallischen Keramik behindern. Bei metallischen Körpern ist zudem eine Oxidation der Oberfläche unerwünscht.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, Stoffe bereitzustellen, mit denen die Haftung von Polymeren auf Stoffen wie Metallen, beispielsweise Kupfer, auch unter ungünstigen Bedingungen verbessert wird. Weiterhin sollen Stoffe bereitgestellt werden, mit denen die Korrosion der Oberflächen von Partikeln und Körpern vermieden oder verringert werden kann. Der Erfindung liegt auch die Aufgabe zugrunde, die vorteilhafte Verwendung bereits bekannter Stoffe aufzuzeigen. Weiterhin sollen Verfahren zur Herstellung solcher Stoffe bereitgestellt werden. Das Bereitstellen gerade von entsprechend verbesserten Kunststoffverbundkörpern gehört ebenfalls zur Aufgabe der Erfindung.

Diese Aufgaben der Erfindung werden durch den Gegenstand der unabhängigen Hauptansprüche gelöst. Verbesserte Lösungen ergeben sich aus den jeweiligen Unteransprüchen.

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

3

Die Erfindung beruht auf dem Grundgedanken, einen Stoff zu verwenden, bei dem je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie optional in wenigstens in eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen.

Durch diese funktionale Gliederung des erfindungsgemäßen Stoffs in eine oder mehrere Kopfgruppe und Spacergruppe kann besonders gut auf die Anforderungen von mit einander zu verbindenden Polymeren und Stoffen wie Metallen bzw. dem Korrosionsschutz insbesondere von metallischen Körpern und Partikeln Einfluß genommen werden.

Für den Fall, daß zwei Kopfgruppen vorgesehen sind, kann durch die Auswahl der geeigneten einen Kopfgruppe sichergestellt werden, daß die Kopfgruppe besonders reaktiv mit Polymermolekülen reagiert, wie sie für Polymere verwendet werden, die zur Umhüllung von Stoffen wie Metallen dienen. Die andere Kopfgruppe kann so ausgebildet sein, daß sie mit einer Oberfläche eines Stoffs eine haltbare Bindung eingeht, was auch besonders vorteilhaft ist, wenn eine metallische Oberfläche eines Partikels oder eines Körpers mit dem erfindungsgemäßen Stoff beschichtet werden soll. Bei der Verwirklichung der Erfindung wurde festgestellt, daß sich das im Stand der Technik bekannte 3-Aminopropyltriethoxysilan gemäß der Lehre der Erfindung als Haftvermittler zwischen Glas und Epoxidharz einsetzen läßt, jedoch nicht zwischen Metall und Epoxidharz.

Durch geeignete Ausbildung der Länge der Spacergruppe bzw. des Spacers, beispielsweise einer Kohlenwasserstoffkette, kann gewährleistet werden, daß der in einer Stoffschicht auf einer Stoffoberfläche abgelagerte Stoff hydrophobe Eigenschaften aufweist.

Die Länge des Spacers bestimmt dann gemäß dem Grundgedanken der Erfindung die Flexibilität und/oder die Wasserdurchlässigkeit der Schicht. Dadurch kann eine Feuchtigkeitssperre

WO 99/32688

PCT/EP98/09209

4

und somit ein Korrosionsschutz durch die Stoffschicht erreicht werden. Darüberhinaus verhindert das vorsehen einer hydrophoben Schicht die lokale Ansammlung von Wassermolekülen, wodurch sich der "Popcorn"-Effekt wirksam vermeiden lässt.

Vorzugsweise wird ein Stoff eingesetzt, der in einer im wesentlichen monomolekularen Stoffschicht auf einer insbesondere metallischen Stoffoberfläche ablagerbar ist. Ein solcher Stoff kann über Chemisorption auf einer metallischen Oberfläche abgelagert werden, wobei der Stoff vorzugsweise in einem Lösungsmittel gelöst auf dem zu bedeckenden Körper abgelagert wird. Mit Chemisorption ist in diesem Fall gemeint, daß im Gegensatz zur Physisorption eine eher starke Bindung zwischen der Kopfgruppe und den oberflächenseitigen Atomen der metallischen Oberfläche besteht, vorzugsweise eine kovalente Bindung.

Durch die Verwendung optimierter Konzentrationen des Stoffs in dem Lösungsmittel scheiden sich self-assembled layers auf der Metallocberfläche ab, die je nach Prozeßbedingungen als Monolayer ausgebildet sind. Diese dünnen Schichtsysteme sind chemisch und mechanisch besonders stabil und zeichnen sich durch eine sehr geringe Fehlstellendichte aus.

Bei dem erfindungsgemäßen Stoff kann auch die Spacergruppe so ausgebildet sein, daß sie mit den Polymermolekülen eines auf dem Metall abgelagerten Polymers besonders reaktiv reagiert. Dann wirkt der erfindungsgemäße Stoff als Haftverbesserungsmittel für Polymere auf der metallischen Oberfläche.

Darüber hinaus kann die Spacergruppe auch so ausgebildet sein, daß sie mit einer Spacergruppe eines anderen Moleküls eine Verbindung eingeht, wenn der Stoff als Schicht auf dem Metall abgelagert ist. Hierzu kann das Molekül auch eine dritte funktionelle Gruppe aufweisen, die mit der dritten funktionellen Gruppe eines weiteren Moleküls eine Verbindung

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

5

eingeht. Dadurch wird gewährleistet, daß bei der Entwicklung von thermomechanischem Streß abgelöste Moleküle schnell wieder im Schichtverband einbinden. Dadurch bleibt auch nach dem Aufbringen von mechanischen Spannungen die gute Haftung des Polymers auf dem Metall erhalten. Eine solche Quervernetzung zwischen den einzelnen Molekülen kann bereits vor dem Aufbringen auf die Oberfläche hergestellt sein. Es ist aber auch möglich, die auf die Oberfläche aufgebrachten Moleküle nachträglich quervernetzen, beispielsweise durch die Bestrahlung mit UV-Licht.

Gemäß der Erfindung wird eine oder mehrere der folgenden Substanzen als Haftverbesserungsmittel und/oder Korrosionsschutz verwendet:

eine mono-, bi- oder polyfunktionelle Schwefelverbindung, bei der je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen,

insbesondere

einen Thioalkohol, beispielsweise

einen bifunktionellen Thioalkohol mit hydrophobem Kettenteil, insbesondere 11-Mercaptoundecanol,

ein Disulfid, beispielsweise

ein bifunktionelles Disulfid mit hydrophobem Kettenteil, insbesondere Bis-16-Hexadecansäure-Disulfid

eine Aminosäure,

einen Thioharnstoff oder

ein Xantogenat,

eine mono-, bi- oder polyfunktionelle Amino- bzw. Stickstoffverbindung, die in Moleküle gliederbar ist, bei der je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen,

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

6

insbesondere

ein Di-, Tri- und/oder Tetramin, beispielsweise Ethylen diamin, insbesondere ein bifunktionelles Ethylen diamin mit hydrophobem Kettenteil wie Bis-(ω -Hydroxyundecan)-ethylen diamin,
eine Aminosäure,
ein Thioharnstoff,
einen Harnstoff,
ein Phthalocyanin wie beispielsweise bifunktionelles Kupfer-Phthalocyanin mit hydrophobem Kettenteil, insbesondere mit ω -Hydroxyl-alkylaminen amidiertes Kupfer-[29H, 31H-Phthalocyanin-2, 9or10, 16or17, 23or24-tetracarbonyltetrachlorid], oder ein Biuretderivat,

eine Hydroxylverbindung, die in Moleküle gliederbar ist, bei der je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen,

insbesondere

ein Kohlenhydrat,
ein Glycerinderivat oder
ein Pentaertritderivat,

eine Carbonylverbindung, die in Moleküle gliederbar ist, bei der je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen,

insbesondere

ein Carboxyl,
ein β -Diketon,
ein Amid,
einen Ester oder
einen Harnstoff wie beispielsweise

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

7

einen bifunktionellen Harnstoff mit hydrophobem Kettenteil, insbesondere N,N'-(bis-11-hydroxyundecyl)-Harnstoff.

Von den vorstehenden Verbindungen zeichnen sich gerade N, N'-(bis-11-Hydroxyundecyl)-Harnstoff, N, N'-(bis-11-Hydroxyundecan)-ethylendiamin, mit ω -Hydroxylalkylaminen amidiertes Kupfer-[29H, 31H-Phthalocyanin-2, 9 or 10, 16 or 17, 23 or 24-Tetracarbonyl Tetrachlorit] (Synthesevorschrift nach H. SHIRAI et.al., Makromol. Chemie 181, Seite 575 ff (1980), Amidierung analog zu Houben-Weyl Band VIII, - Seite 655 oder Band XI/2, S.10 ff), sowie 11-Mercaptoundecanol aus. Mit diesen Stoffen ergibt sich eine besonders dauerhafte und haltbare Verbindung von Polymeren und Metallen wie Kupfer.

Die folgenden ω -Hydroxylalkylamide:

Cu-[29H, 31H-Phthalocyanin-2, 9or10, 16or17, 23or 24-Tetracarbonyltetra(11-hydroxylundecylamid)],

Cu-[29H, 31H-Phthalocyanin-2, 9or10, 16or17, 23or 24-Tetracarbonyltetra(3-hydroxylpropylamid)],

Cu-[29H, 31H-Phthalocyanin-2, 9or10, 16or17, 23or 24-Tetracarbonyltetra(6-hydroxylhexylamid)],

sind ebenfalls besonders vorteilhaft verwendbar, wobei diese jeweils unterschiedliche Kettenlängen der Spacergruppe aufweisen, nämlich C3, C6 oder C11. Durch eine geeignete Ausgestaltung der Länge der Spacergruppe wird sichergestellt, daß das verwendete Molekül sowohl ausreichend elastisch ist als auch ausreichend hydrophobe Eigenschaften aufweist. Durch diese Variation der Kettenlänge der Spacergruppe lässt sich eine Variation dieser Eigenschaften erzielen.

Die Erfindung stellt noch wenigstens einen weiteren besonders vorteilhaften Stoff bereit, nämlich das N,N'-Bis-(11-

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

8

hydroundecan)-ethylendiamin. Das zur Synthese dieses Stoffs verwendete bifunktionelle Ethylendiamin ist besonders vorteilhaft einsetzbar.

Vorteilhafterweise weist die metallseitige Kopfgruppe der erfindungsgemäßen Stoffe einen Thioalkohol, ein Disulfid, ein Ethylendiamin oder ein Kupferphthalocyanin auf, was eine zuverlässige Anbindung gewährleistet. Für eine verbesserte Haftung auf Silber und Gold werden bevorzugt schwefelhaltige Kopfgruppen wie Thiole und Disulfide eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der erfindungsgemäße Stoff in einer 10^{-4} -molaren Lösung in einem geeigneten organischen Lösungsmittel bereitgestellt. Das Lösungsmittel kann hierzu Aceton oder Ethanol aufweisen. Nach dem Eintauchen des Körpers in die Lösung für einen gewissen Zeitraum, beispielsweise 60 Sekunden, wird der Körper in einem Stickstoffstrom getrocknet. Vor dem Trocknen des Körpers kann auch das Spülen des Körpers in dem Lösungsmittel vorgesehen sein. Nach dem Aufbringen des Stoffs auf den Körper kann der Körper auch erwärmt werden, was die Haftung des Polymers auf dem Metall verbessert.

Die Erfindung umfaßt auch einen Kunststoffverbundkörper, der einen Grundkörper aus einem Stoff wie metallischem Material sowie eine Beschichtung aus Polymermaterial wie insbesondere aus duroplastischem Material aufweist. Zur Haftungsverbesserung ist in dem Bereich zwischen Grundkörper und Beschichtung wenigstens einer der erfindungsgemäßen Stoffe vorgesehen, und zwar insbesondere in einer monomolekularen Schicht.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffverbundkörper zeichnen sich insbesondere auch dadurch aus, daß bei einer Oberflächenuntersuchung einer insbesondere mit einem Scherversuch erzeugten Bruchfläche in einem Bereich zwischen Grundkörper insbesondere aus Metall und einer Beschichtung aus Polymer wie Epoxidharz mit einem elektronenspektroskopischen Verfahren

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

9

eine charakteristische Verteilung von chemischen Elementen nachvollziehbar ist, die das Vorhandensein einer im wesentlichen monomolekularen Haftungsverbesserungsschicht aus wenigstens einem der erfindungsgemäßen Stoffe anzeigt. Dabei ist gemäß der Erfindung von Bedeutung, daß auch mehrmolekulare Haftverbesserungsschichten einen erfindungsgemäßen Effekt ergeben können. Die elektronenspektroskopischen Verfahren werden zur Zeit mit ESCA (mit hoch energetischen Elektronen) mit XPS oder mit AES (mit Röntgenquanten) durchgeführt. Dabei wird die Absorption bzw. die Emission charakteristischer Strahlung detektiert, die durch den Beschuß bzw. durch das Bestrahlen erzeugt wird. Diese Strahlung läßt auf die Anwesenheit bestimmter Elemente schließen und bei der Integration über die Oberfläche kann die Elementzusammensetzung genau bestimmt werden. Anhand dieser Zusammensetzung ergeben sich genaue Aufschlüsse über die Auftragungsart der Haftvermittlermoleküle, denn eine monomolekulare Schicht von organischen Molekülen hinterläßt in der Grenzfläche eine charakteristische Elementverteilung, die sich von der Elementverteilung deutlich unterscheidet, die sich ergibt, wenn die haftverbesernden Moleküle der Polymermasse in der Beschichtung beigemischt werden.

Einige ausgewählte Stoffe der erfindungsgemäßen Stoffe sind in der Zeichnung schematisch dargestellt.

Figur 1 zeigt eine Vorstufe eines erfindungsgemäßen Stoffs,
Figur 2 zeigt einen ersten erfindungsgemäßen Stoff, der zum Einsatz als Haftverbesserungsmittel geeignet ist,
Figur 3 zeigt einen zweiten erfindungsgemäßen Stoff,
Figur 4 zeigt einen dritten erfindungsgemäßen Stoff und
Figur 5 zeigt einen vierten erfindungsgemäßen Stoff.

Figur 1 zeigt ein Kupfer-[29H, 31H-Phthalocyanin-2, 9 or 10, 16 or 17, 23 or 24-Tetracalbonyltetrachlorid]-Molekül 1. Das Molekül 1 ist nach einer Synthesevorschrift gemäß H. SHIRAI

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

10

et.al., makromologische Chemie 181, Seite 575 ff (1980), hergestellt.

Figur 2 zeigt das Molekül aus Figur 1 nach einer Amidierung mit ω -Hydroxylalkylaminen.

Der erfindungsgemäße Stoff 1 lagert sich in einer im wesentlichen monomolekularen Schicht auf einer Metalloberfläche ab. In der Mitte des erfindungsgemäßen Stoffs 1 ist Aminometall 2 gelegen, das durch ein komplexiertes Metall-Ion, vorzugsweise Cu^{2+} , gebildet wird. Dabei bildet das Aminometall 2 eine erste Kopfgruppe, die über Benzolringe 3 mit der durch die ω -Hydroxyalkylamine gebildeten Spacergruppe 4 in Verbindung steht. An den Spacergruppen 4 vorgesehene OH-Gruppen bilden die polymerseitige Kopfgruppe 5.

Figur 3 zeigt einen weiteren erfindungsgemäßen Stoff, einen N, N'-(bis-11-hydroxyundecyl)-Harnstoff.

Der Harnstoff ist nach der in dem "Canadian Journal of Chemistry 36", Seite 147 ff (1958), angegebenen Synthesevorschrift hergestellt. Das erfindungsgemäße Molekül 6 gliedert sich in eine durch den Harnstoff gebildete erste Kopfgruppe 7, die sich an metallischen Oberflächen ablagert. Die erste Kopfgruppe 7 steht über eine aus zwei Kohlenwasserstoffketten gebildete Spacergruppe 8 mit den beiden zweiten Kopfgruppen 9 in Verbindung, die von je einer OH-Gruppe gebildet werden. Die OH-Gruppen 9 bilden kovalente Bindungen mit Polymeren aus, die zum Umhüllen von Metallen verwendet werden. Der aus den Molekülen 6 bestehende erfindungsgemäße Stoff wird auf metallische Körper aufgebracht, indem der Körper in 10^{-4} -molare acetonische Lösung eingetaucht wird. Nach Verbleiben für 60 Sekunden in dieser Lösung wird der Körper in Aceton gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Danach wird das Polymer auf den metallischen Körper aufgebracht.

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

11

Figur 4 zeigt einen weiteren erfindungsgemäßen Stoff, nämlich ein Molekül 10 eines 11-Mercaptoundecanol, das gemäß der Synthesevorschrift von L. Häusling et.al. in "Angewandte Chemie", 103, Seite 568 ff (1991) hergestellt wurde.

Das Molekül 10 gliedert sich in eine erste Kopfgruppe 11, die durch ein Mercaptan gebildet wird. Die erste Kopfgruppe 11 steht über eine durch eine Kohlenwasserstoffkette gebildete Spacergruppe 12 mit einer OH-Gruppe in Verbindung, die eine zweite Kopfgruppe 13 bildet.

Figur 5 zeigt einen weiteren erfindungsgemäßen Stoff, nämlich ein Molekül 14 eines Bis-(16-hexadecansäure)-disulfids.

Das Molekül 14 hat eine erste Kopfgruppe 15 zur Anbindung an einer Metalloberfläche. Die erste Kopfgruppe 15 steht über eine durch zwei Kohlenwasserstoffketten gebildete Spacergruppe 16 mit zwei zweiten Kopfgruppen 17 in Verbindung.

Figur 6 zeigt einen weiteren erfindungsgemäßen Stoff, nämlich ein Molekül 18 eines N,N'-Bis-(11-hydroundecan)-ethylendiamins. Das Molekül 18 hat eine erste Kopfgruppe 19 zur Anbindung an einer Metalloberfläche. Die erste Kopfgruppe 19 steht über eine durch zwei Kohlenwasserstoffketten gebildete Spacergruppe 20 mit zwei zweiten Kopfgruppen 21 in Verbindung.

Figur 7 zeigt die Struktur der Kopfgruppe 19 in näherem Detail. Die Kopfgruppe 19 wird durch ein bifunktionelles Ethylenediamin gebildet.

Die Länge jeder der Spacergruppen 4, 8, 12 und 16 kann den Anforderungen angepaßt werden. Insbesondere kann auch eine Spacergruppe verwendet werden, die eine weitere funktionale Gruppe beinhaltet, die mit derselben funktionalen Gruppe einer anderen Spacergruppe reaktiv in Verbindung treten kann.

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

12

Für die Spacergruppe kommen dafür insbesondere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in Betracht.

Schließlich kann die zweite Kopfgruppe 5, 9 bzw. 13 durch andere Stoffe wie durch wenigstens eine Carbonsäuregruppe oder eine Aminogruppe bereitgestellt werden.

Solche Abwandlungen lassen sich synthetisch einfach erzeugen, wenn der Grundgedanke der Erfindung erkannt worden ist. Beispiele für solche abgewandelten Stoffe sind in der nachfolgenden Liste gegeben.

Thiole:

6-Mercaptohexansäure,
6-Mercaptohexanol,
11-Mercaptoundecansäure,
11-Mercaptoundecanamin,
16-Mercaptohexadecansäure,
16-Mercaptohexadecanol,

Disulfide:

Bis-(6-hydroxyhexan)-disulfid
Bis-(6-hexansäure)-disulfid
Bis-(11-hydroxyundecan)-disulfid
Bis-(11-undecansäure)-disulfid
Bis-(6-aminoundecan)-disulfid

Ethylendiamine:

N, N'-Bis-(6-hydroxyhexan)-ethylendiamin
N, N'-Bis-(6-hexansäure)-ethylendiamin

Phthalocyanin

Kupfer-[29H, 31H-phthalocyanin-2, 9or 10, 16or 17, 23 or 24-tetracarbonyl-tetra-(6-hexansäure)-amid

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

13

Patentansprüche

1. Verwendung eines in Moleküle gliederbaren Stoffs, bei dem je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie wenigstens eine sich an die erste Kopfgruppe anschließende Spacergruppe aufweist, als Mittel zum Korrosionsschutz der Oberfläche eines insbesondere metallischen Körpers oder Partikels.
2. Verwendung eines in Moleküle gliederbaren Stoffs, bei dem je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen, wobei die erste Kopfgruppe so ausgebildet ist, daß sie mit einem Metall eine insbesondere kovalente Bindung eingehet, als Mittel zum Korrosionsschutz der Oberfläche eines metallischen Körpers oder Partikels und/oder als Haftverbesserungsmittel für auf der Oberfläche abgelagerte Polymerschichten.
3. Verwendung eines in Moleküle gliederbaren Stoffs nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Stoff in einer im wesentlichen monomolekularen Stoffschicht auf einer metallischen Oberfläche ablagerbar ist.
4. Verwendung eines in Moleküle gliederbaren Stoffs nach Anspruch 2 oder Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Spacergruppe so ausgebildet ist, daß die Stoffschicht hydrophobe Eigenschaften aufweist.
5. Verwendung eines in Moleküle gliederbaren Stoffs nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß

WO 99/32689

PCT/EP98/08209

14

wenigstens zwei Moleküle je eine dritte funktionale Gruppe aufweisen, wobei die dritten funktionalen Gruppen miteinander reaktiv sind.

6. Verwendung eines in Moleküle gliederbaren Stoffs nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Stoff durch Chemisorption auf einer metallischen Oberfläche ablagerbar ist.
7. Verwendung einer oder mehrerer der folgenden Substanzen zum Korrosionsschutz der Oberfläche eines metallischen Körpers oder Partikels und/oder als Haftverbesserungsmittel für auf der Oberfläche abgelagerte Polymerschichten: eine mono-, bi- oder polyfunktionelle Schwefelverbindung, die in Moleküle gliederbar ist, bei der je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen, insbesondere
 - einen Thioalkohol, beispielsweise
 - einen bifunktionellen Thioalkohol mit hydrophobem Kettenteil, insbesondere 11-Mercaptoundecanol.
 - ein Disulfid, beispielsweise
 - ein bifunktionelles Disulfid mit hydrophobem Kettenteil, insbesondere Bis-(16-Hexadecansäure-Hydroxyundecan)-Disulfid
 - eine Aminosäure, beispielsweise eine schwefelfunktionelle Aminosäure
 - einen Thioharnstoff oder
 - ein Xantogenat.
8. Verwendung einer oder mehrerer der folgenden Substanzen zum Korrosionsschutz der Oberfläche eines metallischen Körpers oder Partikels und/oder als Haftverbesserungsmittel für auf der Oberfläche abgelagerte Polymerschichten:

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

15

eine mono-, bi- oder polyfunktionelle Stickstoff- bzw. Aminoverbindung, die in Moleküle gliederbar ist, bei der je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen, insbesondere

ein Di-, Tri- und/oder Tetramin, wie beispielsweise
ein Ethylen diamin, insbesondere ein bifunktionelles Ethylen diamin mit hydrophobem Kettenteil wie Bis-(ω -Hydroxyundecan)-ethylen diamin,
eine Aminosäure,
einen Thioharnstoff,
einen Harnstoff,
ein Phthalocyanin wie beispielsweise
bifunktionelles Kupfer-Phthalocyanin mit hydrophobem Kettenteil, insbesondere mit ω -Hydroxylalkylaminen amidiertes Kupfer-[29H, 31H-Phthalocyanin-2, 9or10, 16or17, 23or24-tetracarbonyltetrachlorid], oder
ein Biuretderivat.

9. Verwendung einer oder mehrerer der folgenden Substanzen zum Korrosionsschutz der Oberfläche eines metallischen Körpers oder Partikels und/oder als Haftverbesserungsmittel für auf der Oberfläche abgelagerte Polymerschichten:
eine Hydroxylverbindung, die in Moleküle gliederbar ist, bei der je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen,
insbesondere
ein Kohlenhydrat,
ein Glycerinderivat oder
ein Pentaertritderivat.
10. Verwendung einer oder mehrerer der folgenden Substanzen als Haftverbesserungsmittel:

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

16

eine Carbonylverbindung, die in Moleküle gliederbar ist, bei der je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen,

insbesondere

ein Carboxyl,

ein β -Diketon,

ein Amid,

einen Ester oder

einen Harnstoff wie beispielsweise

einen bifunktionellen Harnstoff mit hydrophobem

Kettenteil, insbesondere N,N'-(bis-11-

hydroxyundecyl)-Harnstoff.

11. Stoff, der insbesondere zur Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 bestimmt ist, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine erste Kopfgruppe einen Thioalkohol, ein Disulfid, ein Ethylendiamin, einen Harnstoff oder ein Kupferphthalocyanin aufweist.

12. Stoff, der insbesondere zur Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 bestimmt ist, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine zweite Kopfgruppe eine Aminogruppe, eine Hydroxygruppe oder eine Carboxygruppe aufweist.

13. Stoff nach Anspruch 11 oder Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Spacergruppe mindestens eine insbesondere geradkettige Kohlenwasserstoffkette von geeigneter Länge aufweist.

14. Stoff insbesondere nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

17

der Stoff Kupfer-[29H, 31H-Phthalocyanin-2, 9or10, 16or17, 23or24-Tetracarbonyltetra(11-hydroxylundecylamid)] aufweist.

15. Stoff insbesondere nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Stoff Kupfer-[29H, 31H-Phthalocyanin-2, 9or10, 16or17, 23or24-Tetracarbonyltetra(3-hydroxylpropylamid)] aufweist.

16. Stoff insbesondere nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Stoff Kupfer-[29H, 31H-Phthalocyanin-2, 9or10, 16or17, 23or24-Tetracarbonyltetra(6-hydroxylhexylamid)] aufweist.

17. Stoff insbesondere nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Stoff N,N'-Bis-(11-hydroxyundecan)-ethylendiamin und/oder N,N'-Bis-(11-hydroxyhexan)-ethylendiamin aufweist.

18. Verfahren zur Herstellung des Stoffs nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß Kupfer-[29H, 31H-Phthalocyanin-2, 9or10, 16or17, 23or24-tetracarbonyltetrachlorid] mit ω -Hydroxylalkylaminen amidiert wird.

19. Verfahren zur haftverbessernden Beschichtung einer Oberfläche eines Körpers aus Metall mit einem der folgenden Stoffe:
eine mono-, bi- oder polyfunktionelle Schwefelverbindung, bei der je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen.

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

18

insbesondere

einen Thioalkohol, beispielsweise

einen bifunktionellen Thioalkohol mit hydrophobem

Kettenteil, insbesondere 11-Mercaptoundecanol,

ein Disulfid, beispielsweise

ein bifunktionelles Disulfid mit hydrophobem Ket-
tenteil, insbesondere Bis-(16-hexadecansäure)-
Disulfid

eine Aminosäure,

einen Thioharnstoff oder

ein Xantogenat,

eine mono-, bi- oder polyfunktionelle Stickstoff- bzw.
Aminoverbindung, die in Moleküle gliederbar ist, bei der
je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie
in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die
über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen,
insbesondere

ein Di-, Tri- und/oder Tetramin, beispielsweise

Ethylendiamin, insbesondere ein bifunktionelles
Ethylendiamin mit hydrophobem Kettenteil wie Bis-
(ω -Hydroxyundecan)-ethylendiamin,

eine Aminosäure,

ein Thioharnstoff,

einen Harnstoff,

ein Phthalocyanin wie beispielsweise

bifunktionelles Kupfer-Phthalocyanin mit hydropho-
bem Kettenteil, insbesondere mit ω -
Hydroxylalkylaminen amidiertes Kupfer-[29H, 31H-
Phthalocyanin-2, 9or10, 16or17, 23or24-
tetracarbonyltetrachlorid], oder

ein Biuretderivat,

eine Hydroxylverbindung, die in Moleküle gliederbar ist,
bei der je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgrup-
pe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert
ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung
stehen,

insbesondere

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

19

ein Kohlenhydrat,

ein Glycerinderivat oder

ein Pentaertritderivat,

eine Carbonylverbindung, die in Moleküle gliederbar ist, bei der je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen,

insbesondere

ein Carboxyl,

ein β -Diketon,

ein Amid,

einen Ester oder

einen Harnstoff wie beispielsweise

einen bifunktionellen Harnstoff mit hydrophobem Kettenteil, insbesondere N,N'-(bis-11-hydroxyundecyl)-Harnstoff,

wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist:

- Bereitstellen einer 10^{-4} -molaren Lösung des Stoffs in einem geeigneten, insbesondere organischen Lösungsmittel,
- Eintauchen des Körpers in die Lösung,
- Trocknen des Körpers.

20. Verfahren nach Anspruch 19,

dadurch gekennzeichnet, daß

das Lösungsmittel Aceton oder Ethanol aufweist.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 oder 20,

dadurch gekennzeichnet, daß

der Schritt des Spülens des Körpers in dem Lösungsmittel vorgesehen ist.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21,

dadurch gekennzeichnet, daß

der Schritt des Trocknens des Körpers in einem Stickstoffstrom vorgesehen ist.

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

20

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Körper nach dem Eintauchen in die Lösung wenigstens
10 Sekunden in der Lösung verbleibt.

24. Verfahren nach Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Körper nach dem Eintauchen in die Lösung wenigstens
60 Sekunden in der Lösung verbleibt.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 24,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Schritt des Erwärmens des Körpers vorgesehen ist.

26. Kunststoffverbundkörper, mit einem Grundkörper aus metallischem Material sowie mit einer Beschichtung aus Polymermaterial, insbesondere aus duroplastischem Material,
dadurch gekennzeichnet, daß in einem Bereich zwischen Grundkörper und Beschichtung eine Schicht vorgesehen ist, die wenigstens einen der folgenden Stoffe aufweist:
eine mono-, bi- oder polyfunktionelle Schwefelverbindung, bei der je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen,
insbesondere
einen Thioalkohol, beispielsweise
einen bifunktionellen Thioalkohol mit hydrophobem Kettenteil, insbesondere 11-Mercaptoundecanol,
ein Disulfid, beispielsweise
ein bifunktionelles Disulfid mit hydrophobem Kettenteil, insbesondere Bis-(16-hexadecansäure)-Disulfid
eine Aminosäure,
einen Thioharnstoff oder

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

21

ein Xantogenat,
eine mono-, bi- oder polyfunktionelle Stickstoff- bzw.
Aminoverbindung, die in Moleküle gliederbar ist, bei der
je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie
in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die
über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen,
insbesondere
ein Di-, Tri- und/oder Tetramin, beispielsweise
Ethylendiamin, insbesondere ein bifunktionelles
Ethylendiamin mit hydrophobem Kettenteil wie Bis-
(ω -Hydroxyundecan)-ethylendiamin,
eine Aminosäure,
ein Thioharnstoff,
einen Harnstoff,
ein Phthalocyanin wie beispielsweise
bifunktionelles Kupfer-Phthalocyanin mit hydropho-
bem Kettenteil, insbesondere mit ω -
Hydroxylalkylaminen amidiertes Kupfer-[29H, 31H-
Phthalocyanin-2, 9or10, 16or17, 23or24-
tetracarbonyltetrachlorid], oder
ein Biuretderivat,
eine Hydroxylverbindung, die in Moleküle gliederbar ist,
bei der je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgrup-
pe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert
ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung
stehen,
insbesondere
ein Kohlenhydrat,
ein Glycerinderivat oder
ein Pentaertritderivat,
eine Carbonylverbindung, die in Moleküle gliederbar ist,
bei der je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgrup-
pe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert
ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung
stehen,
insbesondere
ein Carboxyl,

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

22

ein β -Diketon,
ein Amid,
einen Ester oder
einen Harnstoff wie beispielsweise
einen bifunktionellen Harnstoff mit hydrophobem
Kettenteil, insbesondere N,N'-(bis-11-
hydroxyundecyl)-Harnstoff.

27. Kunststoffverbundkörper nach Anspruch 26,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Schicht einen im wesentlichen monomolekularen Aufbau
hat.

28. Kunststoffverbundkörper, mit einem Grundkörper aus metallischem Material sowie mit einer Beschichtung aus Polymermaterial insbesondere aus duroplastischem Material,
dadurch gekennzeichnet, daß
sich bei einer Oberflächenuntersuchung einer insbesondere mit einem Scherversuch erzeugten Bruchfläche in einem Bereich zwischen Grundkörper und Beschichtung mit einem elektronen- oder röntgenspektroskopischen Verfahren eine charakteristische Verteilung von chemischen Elementen ergibt, die das Vorhandensein einer im wesentlichen monomolekularen Schicht aus wenigstens einem der folgenden Stoffe anzeigt:

eine mono-, bi- oder polyfunktionelle Schwefelverbindung,
bei der je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen,
insbesondere

einen Thioalkohol, beispielsweise
einen bifunktionellen Thioalkohol mit hydrophobem
Kettenteil, insbesondere 11-Mercaptoundecanol,
ein Disulfid, beispielsweise

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

23

ein bifunktionelles Disulfid mit hydrophobem Ketten teil, insbesondere Bis-(16-hexadecansäure)-Disulfid

eine Aminosäure,

einen Thioharnstoff oder

ein Xantogenat,

eine mono-, bi- oder polyfunktionelle Stickstoff- bzw. Aminoverbindung, die in Moleküle gliederbar ist, bei der je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen, insbesondere

ein Di-, Tri- und/oder Tetramin, beispielsweise

Ethyleniamin, insbesondere ein bifunktionelles Ethyleniamin mit hydrophobem Kettenteil wie Bis-(ω -Hydroxyundecan)-ethyleniamin,

eine Aminosäure,

ein Thioharnstoff,

einen Harnstoff,

ein Phthalocyanin wie beispielsweise

bifunktionelles Kupfer-Phthalocyanin mit hydrophobem Kettenteil, insbesondere mit ω -Hydroxylalkylaminen amidiertes Kupfer-[29H, 31H-Phthalocyanin-2, 9or10, 16or17, 23or24-tetracarbonyltetrachlorid], oder

ein Biuretderivat,

eine Hydroxylverbindung, die in Moleküle gliederbar ist, bei der je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgruppe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen,

insbesondere

ein Kohlenhydrat,

ein Glycerinderivat oder

ein Pentaertritderivat,

eine Carbonylverbindung, die in Moleküle gliederbar ist, bei der je ein Molekül in wenigstens eine erste Kopfgrup-

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

24

pe sowie in wenigstens eine zweite Kopfgruppe gegliedert ist, die über eine Spacergruppe miteinander in Verbindung stehen,

insbesondere

ein Carboxyl,

ein β -Diketon,

ein Amid,

einen Ester oder

einen Harnstoff wie beispielsweise

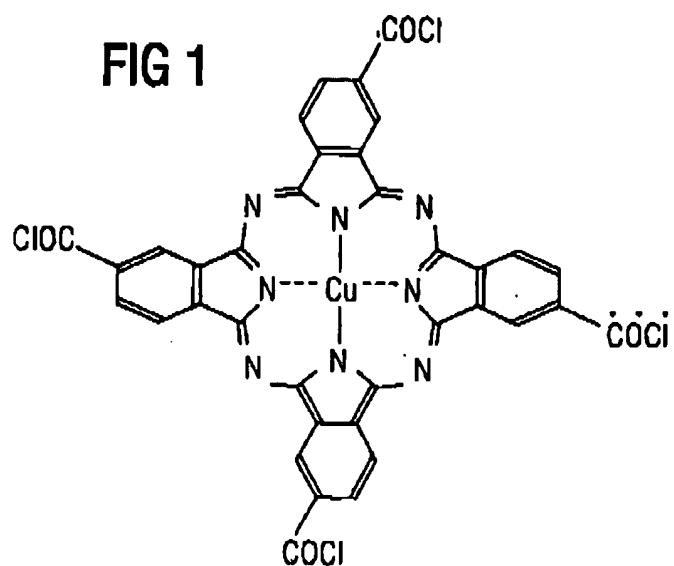
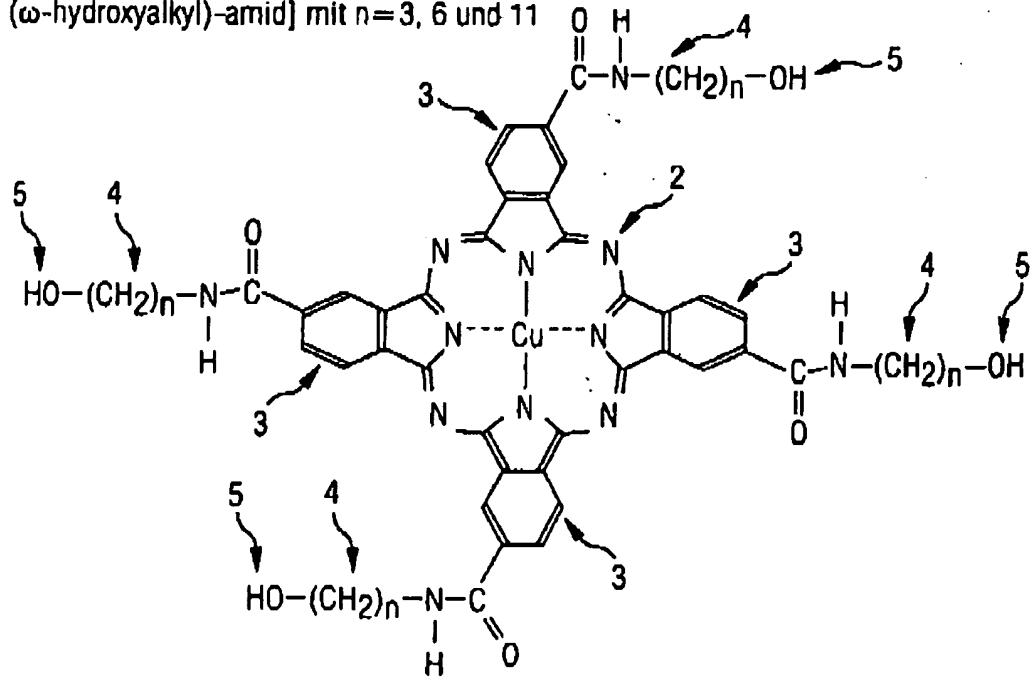
einen bifunktionellen Harnstoff mit hydrophobem

Kettenteil, insbesondere N,N'-(bis-11-

hydroxyundecyl)-Harnstoff.

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

1/3
FIG 1FIG 2
Kupfer-[29H, 31H-phthaloxanin-2, 9 or 10, 16 or 17, 23 or 24-tetracarbonyltetra-(ω -hydroxyalkyl)-amid] mit n=3, 6 und 11

WO 99/32688

PCT/EP98/08209

2/3

FIG 3

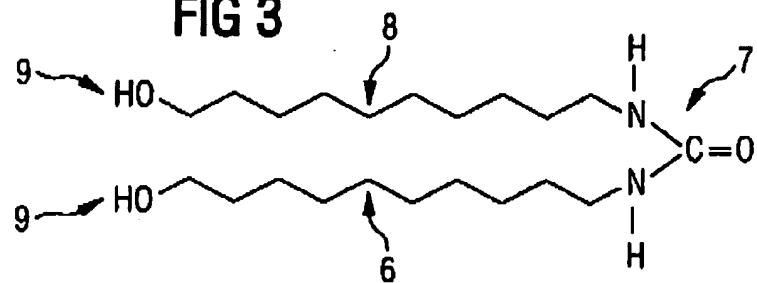


FIG 4 11-Mercaptoundecanol

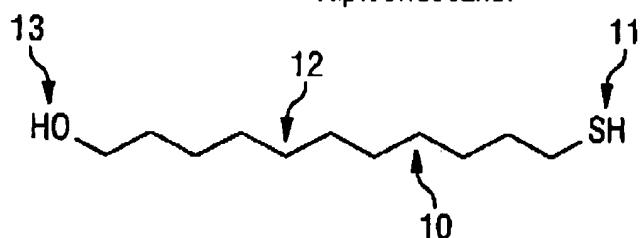
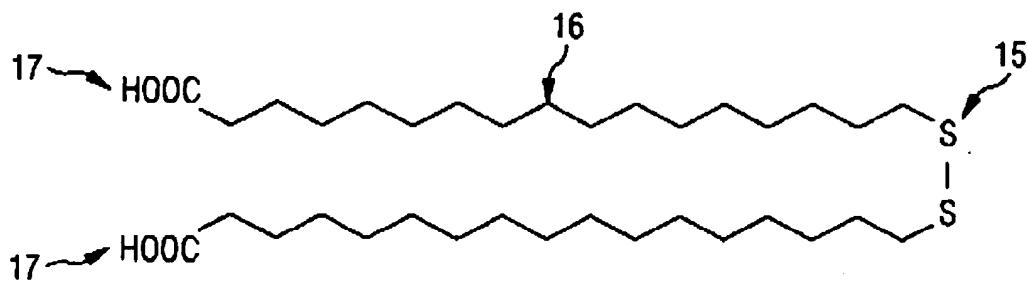


FIG 5 Bis-(16-hexadecansäure)-disulfid



WO 99/32688

PCT/EP98/08209

3/3

FIG 6

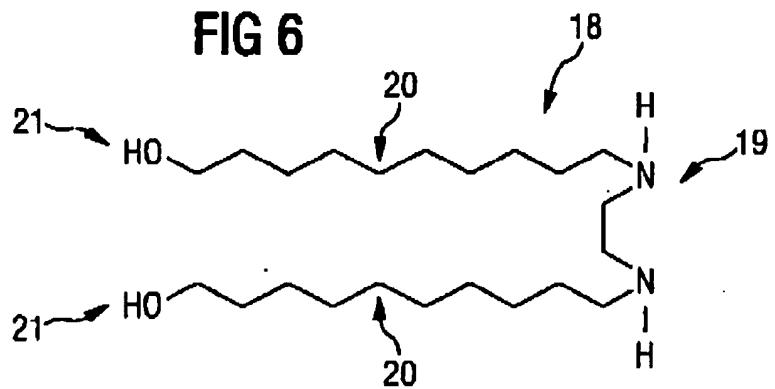
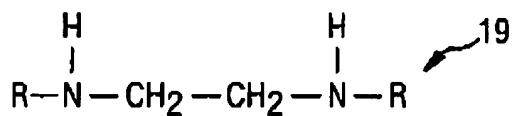


FIG 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/EP 98/08209A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23F11/16 C23F11/14 805D3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C23F 805D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 592 972 A (IMM INST MIKROTECH) 20 April 1994 see example 4	1-4, 6, 11, 12, 19-21, 23-27
X	US 5 108 573 A (RUBINSTEIN ISRAEL ET AL) 28 April 1992 see column 2, line 46 - column 3, line 28; claims 1,2	2-4, 6, 11, 12, 19, 21-27
X	EP 0 529 373 A (BASF AG) 3 March 1993 see page 2, line 19-29; claims 10,11; example 10 see page 3, line 56-57	1-4, 6, 7, 11-13
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubt on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

K document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

S document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 May 1999

Date of making of the international search report

18/05/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.O. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 3442040, Telex 31 681 epo NL
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/08209

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 299 057 A (HEWLETT PACKARD CO) 25 September 1996 see page 9, line 11-31; claims 5,6; table 1 ---	1-4,6,7, 11-13
X	WO 90 05303 A (PHARMACIA AB) 17 May 1990 see page 6, line 1; claim 1 see page 15, paragraph 3 ---	1-4,6,7, 11-13
X	US 2 371 207 A (ZUBLIN E.W.) 13 March 1945 see column 4, line 28; claims 1,8 ---	1-4,7, 11-13
X	DE 23 42 256 A (NORANDA MINES LTD) 28 February 1974 see claims 1,6 ---	1-4,6,9
X	DE 43 33 127 A (BASF AG) 30 March 1995 see table 1 ---	1-4,6,7, 11-13
X	GI XUE ET AL: "SURFACE REACTION OF 2-MERCAPTOBENZIMIDAZOLE ON METALS AND ITS APPLICATION IN ADHESION PROMOTION" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY. FARADAY TRANSACTIONS, vol. 87, no. 8, 21 April 1991, pages 1229-1232, XP000202378 see page 1229 ---	1,2, 19-21, 23,24, 26,27
X	YUICHI YAMAMOTO ET AL: "SELF-ASSEMBLED LAYERS OF ALKANETHIOLS ON COPPER FOR PROTECTION AGAINST CORROSION" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 140, no. 2, 1 February 1993, pages 436-443, XP000378181 see page 436 ---	1-4,6,7
X	US 3 876 371 A (COSTAIN WINSTON ET AL) 8 April 1975 see claim 1; example 17 ---	1,2,8
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 423 (C-638), 20 September 1989 & JP 01 159386 A (SUMITOMO METAL MINING CO LTD), 22 June 1989 see abstract ---	1,2
X	GB 1 038 176 A (UNILEVER) 10 August 1966 see page 1, line 30-54; claims 1-7; example 6 ---	2-4
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 98/08209

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 747 685 A (LORRAINE LAMINAGE) 24 October 1997 see claims 1-3 -----	2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 046 (C-153), 23 February 1983 & JP 57 198269 A (FURUKAWA DENKI KOGYO KK), 4 December 1982 see abstract -----	1
L	EP 0 598 361 A (BENSION ROUVAIN M) 25 May 1994 see column 6, line 22-31; claims 1,2,11,12 -----	1-28
A	FR 2 236 018 A (BETZ LABORATORIES) 31 January 1975 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 98/08209

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0592972	A	20-04-1994	DE	4234423 A	21-04-1994
			JP	6267892 A	22-09-1994
US 5108573	A	28-04-1992	NONE		
EP 0529373	A	03-03-1993	DE	4127821 A	25-02-1993
			AT	154595 T	15-07-1997
			CA	2073524 A	24-02-1993
			DE	59208624 D	24-07-1997
			DK	529373 T	07-07-1997
			ES	2102430 T	01-08-1997
			FI	923765 A	24-02-1993
			JP	5221957 A	31-08-1993
			US	5347015 A	13-09-1994
GB 2299057	A	25-09-1996	US	5598193 A	28-01-1997
			DE	19532355 A	26-09-1996
WO 9005303	A	17-05-1990	SE	462454 B	25-06-1990
			AT	136651 T	15-04-1996
			DE	68926255 D	15-05-1996
			DE	68926255 T	31-10-1996
			EP	0589867 A	06-04-1994
			JP	2815120 B	27-10-1998
			JP	4501605 T	19-03-1992
			SE	8804073 A	10-11-1988
			US	5436161 A	25-07-1995
			US	5242828 A	07-09-1993
US 2371207	A	13-03-1945	NONE		
DE 2342256	A	28-02-1974	CA	1006074 A	01-03-1977
			AU	465552 B	02-10-1975
			AU	5941573 A	20-02-1975
			BE	803683 A	17-12-1973
			FR	2221539 A	11-10-1974
			FR	2241544 A	21-03-1975
			GB	1397365 A	11-06-1975
			GB	1397366 A	11-06-1975
			JP	941464 C	20-02-1979
			JP	49059050 A	07-06-1974
			JP	53020934 B	29-06-1978
			US	4093780 A	06-06-1978
DE 4333127	A	30-03-1995	WO	9509255 A	06-04-1995
US 3876371	A	08-04-1975	GB	1365291 A	29-08-1974
			AU	459612 B	10-04-1975
			AU	3383671 A	29-03-1973
			BE	772782 A	17-03-1972
			CA	963647 A	04-03-1975
			DE	2147847 A	30-03-1972
			FR	2107997 A	12-05-1972
			IT	939022 B	10-02-1973
			NL	7113205 A	28-03-1972
			SE	383002 B	23-02-1974
			ZA	7106110 A	31-05-1972

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 98/08209

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 1038176 A		BE FR NL	647600 A 1395228 A 6405181 A	31-08-1964 21-07-1965 10-11-1964
FR 2747685 A	24-10-1997	NONE		
EP 0598361 A	25-05-1994	US IL	5455072 A 107686 A	03-10-1995 30-10-1998
FR 2236018 A	31-01-1975	BE DE NL	806270 A 2354640 A 7313387 A	15-02-1974 30-01-1975 06-01-1975

Form PCT/ISA/210 (patent family members) (Appl. 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/08209A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23F11/16 C23F11/14 B05D3/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindergebiet (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C23F B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindergebiet gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGEBEHNE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 592 972 A (IMM INST MIKROTECH) 20. April 1994 siehe Beispiel 4	1-4, 6, 11, 12, 19-21, 23-27
X	US 5 108 573 A (RUBINSTEIN ISRAEL ET AL) 28. April 1992 siehe Spalte 2, Zeile 46 - Spalte 3, Zeile 28; Ansprüche 1, 2	2-4, 6, 11, 12, 19, 21-27
X	EP 0 529 373 A (BASF AG) 3. März 1993 siehe Seite 2, Zeile 19-29; Ansprüche 10, 11; Beispiel 10 siehe Seite 3, Zeile 56-57	1-4, 6, 7, 11-13 -/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentamtsinfo

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
 - "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam einzusehen ist
 - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelddatum veröffentlicht worden ist
 - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgetauscht)
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelddatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- * Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelddatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- * Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf einanderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- * Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfundenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Abschlussdatum des Internationalen Recherchenberichts
6. Mai 1999	18/05/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.O. 5818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Torfs, F

Formular PCT/ISA/210 (Satz 2) (Jul 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/08209

C.(Fortsetzung) ALB WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 299 057 A (HEWLETT PACKARD CO) 25. September 1996 siehe Seite 9, Zeile 11-31; Ansprüche 5,6; Tabelle 1	1-4,6,7, 11-13
X	WO 90 05303 A (PHARMACIA AB) 17. Mai 1990 siehe Seite 6, Zeile 1; Anspruch 1 siehe Seite 15, Absatz 3	1-4,6,7, 11-13
X	US 2 371 207 A (ZUBLIN E.W.) 13. März 1945 siehe Spalte 4, Zeile 28; Ansprüche 1,8	1-4,7, 11-13
X	DE 23 42 256 A (NORANDA MINES LTD) 28. Februar 1974 siehe Ansprüche 1,6	1-4,6,9
X	DE 43 33 127 A (BASF AG) 30. März 1995 siehe Tabelle 1	1-4,6,7, 11-13
X	GI XUE ET AL: "SURFACE REACTION OF 2-MERCAPTOBENZIMIDAZOLE ON METALS AND ITS APPLICATION IN ADHESION PROMOTION" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY. FARADAY TRANSACTIONS, Bd. 87, Nr. 8, 21. April 1991, Seiten 1229-1232, XP000202378 siehe Seite 1229	1,2, 19-21, 23,24, 26,27
X	YUICHI YAMAMOTO ET AL: "SELF-ASSEMBLED LAYERS OF ALKANETHIOLS ON COPPER FOR PROTECTION AGAINST CORROSION" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 140, Nr. 2, 1. Februar 1993, Seiten 436-443, XP000378181 siehe Seite 436	1-4,6,7
X	US 3 876 371 A (COSTAIN WINSTON ET AL) 8. April 1975 siehe Anspruch 1; Beispiel 17	1,2,8
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 423 (C-638), 20. September 1989 & JP 01 159386 A (SUMITOMO METAL MINING CO LTD), 22. Juni 1989 siehe Zusammenfassung	1,2
X	GB 1 038 176 A (UNILEVER) 10. August 1966 siehe Seite 1, Zeile 30-54; Ansprüche 1-7; Beispiel 6	2-4
		-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

1. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/08209

C.(Fortsetzung) ALB WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 747 685 A (LORRAINE LAMINAGE) 24. Oktober 1997 siehe Ansprüche 1-3 ---	2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 046 (C-153), 23. Februar 1983 & JP 57 198269 A (FURUKAWA DENKI KOGYO KK), 4. Dezember 1982 siehe Zusammenfassung ---	1
L	EP 0 598 361 A (BENSION ROUVAIN M) 25. Mai 1994 siehe Spalte 6, Zeile 22-31; Ansprüche 1,2,11,12 ---	1-28
A	FR 2 236 018 A (BETZ LABORATORIES) 31. Januar 1975 ---	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen
PCT/EP 98/08209

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0592972	A	20-04-1994		DE 4234423 A JP 6267892 A		21-04-1994 22-09-1994
US 5108573	A	28-04-1992		KEINE		
EP 0529373	A	03-03-1993		DE 4127821 A AT 154595 T CA 2073524 A DE 59208624 D DK 529373 T ES 2102430 T FI 923755 A JP 5221957 A US 5347015 A		25-02-1993 15-07-1997 24-02-1993 24-07-1997 07-07-1997 01-08-1997 24-02-1993 31-08-1993 13-09-1994
GB 2299057	A	25-09-1996		US 5598193 A DE 19532355 A		28-01-1997 26-09-1996
WO 9005303	A	17-05-1990		SE 462454 B AT 136651 T DE 68926255 D DE 68926255 T EP 0589867 A JP 2815120 B JP 4501605 T SE 8804073 A US 5436161 A US 5242828 A		25-06-1990 15-04-1996 15-05-1996 31-10-1996 06-04-1994 27-10-1998 19-03-1992 10-11-1988 25-07-1995 07-09-1993
US 2371207	A	13-03-1945		KEINE		
DE 2342256	A	28-02-1974		CA 1006074 A AU 465552 B AU 5941573 A BE 803683 A FR 2221539 A FR 2241544 A GB 1397365 A GB 1397366 A JP 941464 C JP 49059050 A JP 53020934 B US 4093780 A		01-03-1977 02-10-1975 20-02-1975 17-12-1973 11-10-1974 21-03-1975 11-06-1975 11-06-1975 20-02-1979 07-06-1974 29-06-1978 06-06-1978
DE 4333127	A	30-03-1995		WO 9509255 A		06-04-1995
US 3876371	A	08-04-1975		GB 1365291 A AU 459612 B AU 3383671 A BE 772782 A CA 963647 A DE 2147847 A FR 2107997 A IT 939022 B NL 7113205 A SE 383002 B ZA 7106110 A		29-08-1974 10-04-1975 29-03-1973 17-03-1972 04-03-1975 30-03-1972 12-05-1972 10-02-1973 28-03-1972 23-02-1974 31-05-1972

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/08209

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 1038176 A		BE	647600 A	31-08-1964
		FR	1395228 A	21-07-1965
		NL	6405181 A	10-11-1964
FR 2747685 A	24-10-1997	KEINE		
EP 0598361 A	25-05-1994	US	5455072 A	03-10-1995
		IL	107686 A	30-10-1998
FR 2236018 A	31-01-1975	BE	806270 A	15-02-1974
		DE	2354640 A	30-01-1975
		NL	7313387 A	06-01-1975